

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007584 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 18/06, C08J
9/14 // (C08G 18/06, 101:00)

川製作所内 Osaka (JP). 柴田 典明 (SHIBATA, Noriaki)
[JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号
ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009042

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 16 日 (16.07.2003)

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒
541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜
TNKビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-207293 2002 年 7 月 16 日 (16.07.2002) JP
特願 2002-332738
2002 年 11 月 15 日 (15.11.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番
1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 柴沼 俊
(SHIBANUMA, Takashi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂
津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川
製作所内 Osaka (JP). 土屋 立美 (TSUCHIYA, Tatsumi)
[JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号
ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 山
田 康夫 (YAMADA, Yasufu) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府
摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLOWING AGENT HAVING LOW VAPOR PRESSURE, PREMIX, AND PROCESS FOR PRODUCING FOAM

(54) 発明の名称: 低い蒸気圧を有する発泡剤、プレミックスおよび発泡体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a synthetic resin foam which comprises reacting at least one polyol with at least one polyiso-
cyanate compound in the presence of a blowing agent, characterized in that the blowing agent is a mixture comprising a combination
of at least one glycol compound and/or at least one amide compound with 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

(57) 要約: 本発明は、発泡剤の存在下に、少なくとも 1 種のポリオールと少なくとも 1 種のポリイソシアネート化
合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、発泡剤が、少なくとも 1 種のグリコール系化合物お
よび/または少なくとも 1 種のアミド系化合物と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む混合物であることを特徴
とする合成樹脂発泡体の製造方法に関する。

WO 2004/007584 A1

明細書

低い蒸気圧を有する発泡剤、プレミックスおよび発泡体の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、合成樹脂発泡体を製造する方法、合成樹脂発泡体製造用の発泡剤およびプレミックスに関する。

背景技術

ポリオールとポリイソシアネート化合物とを触媒と発泡剤の存在下に反応させて、合成樹脂発泡体を製造することは広く行われている。得られる合成樹脂発泡体としては、たと

- 10 えばポリウレタン、ポリイソシアヌレートなどがある。

上記ポリウレタン発泡体などの合成樹脂発泡体の製造に使用される発泡剤として、これまでトリクロロフルオロメタン(CFC-11)が主に使用されてきた。

近年、ある種のフロンが、大気中に放出されると成層圏のオゾン層を破壊し、その結果、人類を含む地球上の生態系に重大な悪影響を及ぼすことが指摘されてきた。このため、

- 15 オゾン層破壊の危険性の高いフロンについては、国際的な取り決めによって使用が制限されている。上記CFC-11は、この使用制限の対象となっている。この点から、オゾン層を破壊しない又はその危険性の低い新たな発泡剤の開発が必要となっていた。

現在は、オゾン層に対する影響が小さいフロンとして、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)が CFC-11 の代替として使用されている。

- 20 しかしながら、この物質も分子中に塩素原子を含むので、依然としてオゾン層を破壊する危険性がある。

特開平2-29440号公報、特開平2-235982号公報等には、塩素を含まずオゾン層を破壊する危険性のないフッ素化炭化水素を用いて発泡体を製造する方法が、開示されている。また、特開平5-239251号公報には、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン

- 25 (HFC-245fa)をプラスチック発泡体製造用発泡剤として使用することが開示されている。

HFC-245fa は、沸点15℃の不燃性の化合物であり、水素原子を含むフッ素化炭化水素であることから、オゾン層破壊のおそれはないものと考えられている。更に、HFC-245fa は、沸点が CFC-11 や HCFC-141b に近く、しかも、不燃性であるので、HCFC-141b に代わる発泡剤の非常に有力な候補として注目を集めている。

HFC-245fa の沸点(15℃)は、許容範囲ではあるものの、CFC-11(沸点 24℃)や HCFC-141b(沸点 32℃)に比べるとやや低い。そのため、環境温度が高い場合には、蒸発が早いので発泡体の製造が難しくなる。また、ポリオールに対する溶解性が必ずしも高くはなく、HFC-245fa とポリオールとを含むプレミックスは、相分離を生じることがある。このため使用できるポリオールが限定されるという問題点がある。

沸点が低く、ポリオールに対する溶解性が低い発泡剤の場合には、ポリオールとイソシアネート化合物とを混合反応させて発泡体を製造する時に、混合不良、未反応成分の残留、ボイドと呼ばれる粗泡などが生じ易く、結果、硬質ウレタンフォームに要求される物性である強度や熱伝導率を悪化させることとなる。さらに、HFC-245fa 自身または発泡体原料との混合品(特にポリオールとの混合物であるプレミックス)が、気象条件によってはかなり高い蒸気圧を持つので、ハンドリングが難しい。更に、運搬時や貯蔵時の容器として、これまでにない耐圧性を持つものが必要となる。

このように、HFC-245fa を HCFC-141b の代替品として有効に使用するために、その沸点、溶解性等を制御する技術の開発が望まれている。

15 本発明は、HFC-245fa の発泡剤としての性能は維持したままで、HFC-245fa の有する課題を解決または低減した発泡剤、プレミックスおよび該発泡剤を使用した合成樹脂発泡体の製造方法を提供することを主な目的とする。

発明の開示

本発明者は、従来技術における上記の如き問題点を鑑みて研究を重ねた結果、発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて、ポリウレタン、ポリイソシアヌレートなどの合成樹脂発泡体を製造する方法において、特定の発泡剤を用いることにより、上記目的を達成し得ることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、以下の発泡体の製造方法、発泡剤およびプレミックスに係るものである。

25 1. 発泡剤の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、発泡剤が、少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。

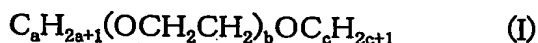
2. 発泡剤が、少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの総量に対して、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを50重量%以上含む発泡剤である上記1に記載の方法。

3. (a) 少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物、

5 (b) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン並びに(c) 少なくとも1種のポリオールを含むプレミックスを調製する工程を有し、得られたプレミックスの蒸気圧が、前記プレミックスから(a)を除いた以外は同じ組成のプレミックスの蒸気圧に対して95%以下である上記1に記載の方法。

4. 発泡剤が、少なくとも1種のエチレングリコール系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む混合物であることを特徴とする上記1に記載の方法。

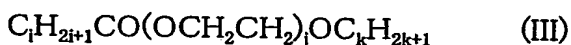
5. エチレングリコール系化合物が、以下の式(I)~(III)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である上記4に記載の方法:



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]。

6. 少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と
20 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む合成樹脂発泡体製造用発泡剤。

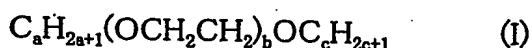
7. 少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの総量に対して、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを50重量%以上含む上記6に記載の発泡剤。

8. (a) 少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物、

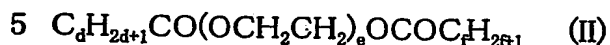
25 (b) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン並びに(c) 少なくとも1種のポリオールを含むプレミックスとしたときの蒸気圧が、前記プレミックスから(a)を除いた以外は同じ組成のプレミックスの蒸気圧に対して95%以下である上記6に記載の発泡剤。

9. エチレングリコール系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む上記6に記載の発泡剤。

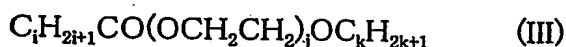
10. エチレングリコール系化合物が、以下の式(I)～(III)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である上記9に記載の発泡剤:



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]。

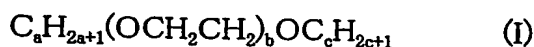
11. 発泡剤と少なくとも1種のポリオールとを含むプレミックスであって、発泡剤が、少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む発泡剤であるプレミックス。

12. 発泡剤が、少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの総量に対して、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを 50 重量%以上含む発泡剤である上記11に記載のプレミックス。

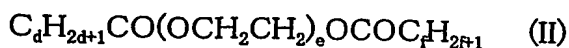
15 13. プレミックスの蒸気圧が、前記プレミックスから少なくとも1種のグリコール系化合物および少なくとも1種のアミド系化合物を除いた以外は同じ組成のプレミックスの蒸気圧に対して 95%以下である上記11に記載のプレミックス。

14. 発泡剤が、エチレングリコール系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む発泡剤である上記11に記載のプレミックス。

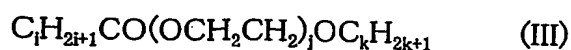
20 15. エチレングリコール系化合物が、以下の式(I)～(III)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である上記14に記載のプレミックス:



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



25 [式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]。

また、本発明は、以下のような発泡体の製造方法、発泡剤およびプレミックスをも含む。

1A. 発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、発泡剤が、エチレングリコール系化合物と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。

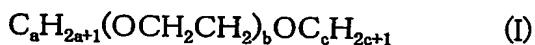
- 5 2A. 発泡剤が、エチレングリコール系化合物と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの総量に対して、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを 50 重量%以上含む発泡剤である上記 1A に記載の方法。

3A. (a)エチレングリコール系化合物、(b) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンおよび(c)ポリオールとを混合する工程を有し、得られた(a)~(c)を含む混合物の蒸気圧が、前記混合

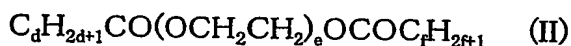
- 10 物と同じ重量組成比の(b)と(c)からなる混合物の蒸気圧に対して 90%以下である上記 1A または 2A に記載の方法。即ち、得られた(a)~(c)を含む混合物の蒸気圧が、その混合物から(a)を除いた混合物の蒸気圧に対して 90%以下であればよい。また、95%以下であってもよい。

4A. エチレングリコール系化合物が、以下の式(I)~(III)で示される化合物からなる群から

- 15 選択される少なくとも1種である上記 1A~3A のいずれかに記載の方法:



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]。

5A. エチレングリコール系化合物と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む合成樹脂発泡体製造用発泡剤。

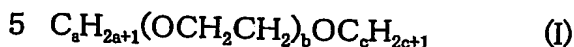
6A. エチレングリコール系化合物と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの総量に対して、

- 25 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを 50 重量%以上含む上記 5A に記載の発泡剤。

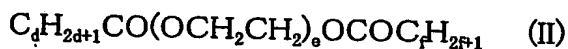
7A. (a)エチレングリコール系化合物、(b)1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンおよび(c)ポリオールを含むプレミックスとしたときの蒸気圧が、前記プレミックスと同じ重量組成比である(b)1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと(c)ポリオールからなる混合物の蒸気圧に対して 90%以下である上記 5A または 6A に記載の発泡剤。即ち、得られた(a)~(c)を含むプレミッ

クスの蒸気圧が、前記プレミックスから(a)を除いたプレミックスの蒸気圧に対して 90%以下であればよい。また、95%以下であってもよい。

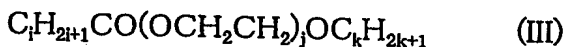
8A. エチレングリコール系化合物が、以下の式(I)~(III)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である上記5A~7Aのいずれかに記載の発泡剤:



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]および



10 [式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]。

9A. 発泡剤とポリオールとを含むプレミックスであって、発泡剤が、エチレングリコール系化合物と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む発泡剤であるプレミックス。

10A. 発泡剤が、エチレングリコール系化合物と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの総量に対して、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを 50 重量%以上含む発泡剤である上

15 記9Aに記載のプレミックス。

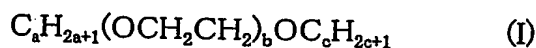
11A. プレミックスの蒸気圧が、前記プレミックスと同じ重量組成比のポリオールと

1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンからなる混合物の蒸気圧に対して 90%以下である上記

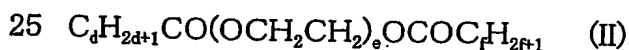
9Aまたは10Aに記載のプレミックス。即ち、プレミックスの蒸気圧が、前記プレミックスからエチレングリコール系化合物を除いた以外は同じ組成のプレミックスの蒸気圧に対して

20 90%以下であればよい。また、95%以下であってもよい。

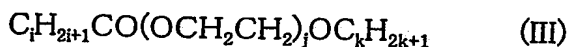
12A. エチレングリコール系化合物が、以下の式(I)~(III)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である上記9A~11Aのいずれかに記載のプレミックス:



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]。

本発明は、少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む合成樹脂発泡体製造用発泡剤に係る。本発明の発泡剤は、グリコール系化合物およびアミド系化合物からなる群から選択される化合物を、1種または2種以上含んでいる。

- 5 また、本発明は、前記発泡剤を用いる合成樹脂発泡樹脂を製造する方法も含む。即ち、本発明の製造方法は、発泡剤の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、発泡剤が、グリコール系化合物および/またはアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む混合物であることを特徴とする。

- 10 以下、エチレングリコール系化合物などの少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物とHFC-245faからなる混合物を「混合発泡剤」ということがある。また、発泡剤と少なくとも1種のポリオールとを含む混合物を「プレミックス」ということがある。プレミックスには、発泡剤、ポリオール以外にも発泡用触媒、安定剤、整泡剤、難燃剤等が含まれていてもよい。

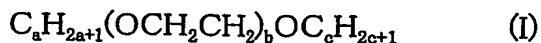
- 15 本発明の発泡剤の沸点は、1気圧において、通常15℃以上程度であり、好ましくは17～35℃程度、より好ましくは18～30℃程度である。

*グリコール系化合物

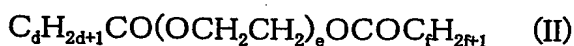
本発明において用いるグリコール系化合物としては、例えば、エチレングリコール系化合物、プロピレングリコール系化合物、ブチレングリコール系化合物などのアルキレングリ

- 20 コールを例示することができる。アルキレングリコールは、通常炭素数2～4程度のアルキレン基を有し、好ましくは炭素数2～3程度のアルキレン基を有する。

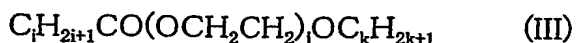
エチレングリコール系化合物としては、例えば、以下の式(I)～(III)で示される化合物などを例示することができる。



- 25 [式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]

式(I)において、好ましくはaとcが同時に0になることはない。

式(III)において、kは好ましくは1, 2, 3, 4、より好ましくは1, 2, 3である。

式(I)で示されるエチレングリコール系化合物の具体例として、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテルなどを例示できる。更に、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、などを例示することができる。

式(II)で示されるエチレングリコール系化合物の具体例として、例えば、エチレングリコールモノフォルメート、エチレングリコールジフォルメート、ジエチレングリコールモノフォルメート、ジエチレングリコールジフォルメート、トリエチレングリコールモノフォルメート、トリエチレングリコールジフォルメート、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールモノアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノプロピオネート、エチレングリコールジプロピオネート、ジエチレングリコールモノプロピオネート、ジエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールモノプロピオネート、トリエチレングリコールジプロピオネートなどを例示できる。

式(III)で示されるエチレングリコール系化合物の具体例として、例えば、エチレングリコールメチルエーテルフォルメート、エチレングリコールエチルエーテルフォルメート、エチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、エチレングリコールメチルエーテルアセテ

- ート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルフォル
- 5 メート、ジエチレングリコールエチルエーテルフォルメート、ジエチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールメチルエーテルフォルメート、トリエチレングリ
- 10 コールエチルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、トリエチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールプロピルエーテルプロピオネートなどを例示できる。更に、エチレング
- 15 リコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテートなどを例示することができる。

さらに、式(I)において $b=4$ である化合物、式(II)において $e=4$ である化合物、式(III)において $j=4$ である化合物もエチレングリコール系化合物として例示することができる。具体的には、テトラエチレングリコール、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどを例

20 示できる。

エチレングリコール系化合物としては、式(I)において a および c が 1 以上であるジエーテル化合物、式(II)において d および f が 1 以上であるジエステル化合物、式(III)において k および i が 1 以上であるエーテルエステル化合物などが好ましく、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエー

25 テルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどがより好ましく、エチレングリコールモノエチルエーテルも好適に用いることができる。好適に用いることができるエチレングリコール系化合物としては、更に、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテ

- ルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、エチレングリコール n -ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、ジエチレングリコール t -ブチルエーテル、ジエチレングリコール n -ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどを例示することができる。

- また、例えば、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルのようなプロピレングリコール系の化合物でも所望の効果を得ることができる。プロピレングリコール系化合物としては、例えば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メ
- 15 トキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、2-メトキシ-1-プロパノール、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等の化合物が挙げられる。特にトリプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテートが好ましい。

グリコール系化合物としては、例えば、ブチレングリコールジアセテートなどのブチレングリコール系化合物も例示することができる。

25 *アミド系化合物

本発明において用いるアミド系化合物としては、以下の式 (A)、式 (B) で表される化合物などを例示することができる。



[式中、 R^1 は、水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を示し、 R^2 および R^3 は、同一または相異なって、水素原子または低級アルキル基を示す。 R^1 および R^2 は、 R^1 が結合するカルボニル炭素原子および R^2 が結合する窒素原子とともに複素環を形成してもよい。]

5 式(B) $R^4R^5NCONR^6R^7$

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、同一または相異なって、水素原子または低級アルキル基を示す。 R^4 および R^6 は、 R^6 が結合する窒素原子、 R^4 が結合する窒素原子およびカルボニル炭素とともに複素環を形成してもよい。]

式(A)において R^1 、 R^2 または R^3 として示される低級アルキル基の炭素数は、通常1~2程度であり、メチル基が好ましい。

R^1 は、水素原子、低級アルキル基またはフェニル基であり、水素原子、メチル基が好ましい。

R^2 は、水素原子または低級アルキル基であり、好ましくは低級アルキル基であり、なかでもメチル基が好ましい。

15 R^3 は、水素原子または低級アルキル基であり、好ましくは低級アルキル基であり、なかでもメチル基が好ましい。

さらに、式(A)において R^1 および R^2 は、 R^1 が結合するカルボニル炭素原子および R^2 が結合する窒素原子とともに複素環を形成してもよい。即ち、式(A)の化合物は、環状アミド化合物であってもよい。上記複素環としては、例えば、5員環を例示できる。

20 式(A)で示されるアミド系化合物としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオン酸アミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオン酸アミド、N-メチルベンズアミドなどを例示することができる。また、式(A)で示される環状アミド化合物としては、N-メチルピロリドンなどを例示することができる。

式(A)で示されるアミド系化合物としては、 R^2 と R^3 の両方が低級アルキル基である化合物が好ましく、なかでもN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオン酸アミド、N-メチルピロリドンなどが好ましい。

式(B)において、 R^4 、 R^5 、 R^6 または R^7 として示される低級アルキル基の炭素数は、通常1~2程度であり、メチル基が好ましい。

更に、 R^4 および R^6 は、 R^6 が結合する窒素原子、 R^4 が結合する窒素原子およびカルボニル炭素とともに複素環を形成してもよい。即ち、式(B)の化合物は、環状化合物であってもよい。上記複素環としては、例えば、5員環を例示できる。

式(B)で示されるアミド系化合物としては、例えば、テトラメチル尿素などを例示すること
5 ができる。また、式(B)で示される環状化合物としては、1,3-ジメチルイミダゾリジノンなどを例示することができる。

エチレングリコール系化合物としては、HFC-245fa および/またはポリオールとの相溶性が高い化合物が好ましい。例えば、HFC-245fa とエチレングリコール系化合物とポリオールとを10分程度振とうした後、0~25℃程度において5時間程度静置した後も相分離
10 しないエチレングリコール系化合物が好ましい。エチレングリコール系化合物以外のグリコール系化合物またはアミド系化合物も、同様に、HFC-245fa および/またはポリオールとの相溶性が高い化合物が好ましく、上述したような性質を有する化合物が好ましい。HFC-245fa および/またはポリオールとの相溶性の点においては、具体名を上述した化合物を好ましく使用できる。エチレングリコール系化合物などのグリコール系化合物およ
15 び/またはアミド系化合物とHFC-245fa および/またはポリオールとの相溶性が高い程、ポリオールと発泡剤の混合物を開放系に置いた時の発泡剤のロス(飛散量)を低減することができる。また、前記混合物の蒸気圧も低下できる。

エチレングリコール系化合物としては、難燃性のものが好ましい。しかしながら、エチレングリコール系化合物が全く不燃である必要はなく、不燃性であるHFC-245faとの混合
20 物としたときに、難燃性を保てる程度であればよい。エチレングリコール系化合物としては、危険物第4類、3石以上程度の難燃性を有していることが好ましいが、プレミックスの状態とした時に、危険物第4類、3石以上程度の難燃性を有している限り、エチレングリコール系化合物の難燃性は、特に制限されない。エチレングリコール系化合物以外のグリコール系化合物およびアミド系化合物も、同様に、難燃性のものが好ましいが、グリコー
25 ル系化合物および/またはアミド系化合物が全く不燃である必要はなく、HFC-245fa との混合物としたときに、難燃性を保てる程度であればよい。また、上述したような性質を有するグリコール系化合物および/またはアミド系化合物が好ましい。難燃性のグリコール系化合物および/またはアミド系化合物を用いると、発泡剤を難燃性に保ち、現場での発泡時に要求される難燃性を維持できる。「危険物第4類、3石の難燃性」とは、引火点

- が 70℃以上 200℃未満の引火性を有する液体であることを意味する。なお、液体であるかどうかは 1 気圧 20℃において判断する。「危険物第 4 類、3 石以上の難燃性」とは、引火点が、70℃以上の引火性液体であることを意味する。例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの引火点は 110℃であり、エチレングリコールジアセテートの
- 5 引火点は 96℃であり、ともに 20℃において液体である。従って、これらは、危険物第 4 類、3 石に分類される。

- HFC-245fa とグリコール系化合物および／またはアミド系化合物との混合割合は、用途、合成樹脂発泡体原料の組成などに応じて任意に選択できる。例えば、30℃程度において、(a)少なくとも1種のグリコール系化合物および／または少なくとも1種のアミド系
- 10 化合物、(b)HFC-245fa および(c) 少なくとも1種のポリオールを含む混合物(プレミックス)の蒸気圧が、前記混合物から(a)を除いた以外は同じ組成の混合物の蒸気圧に対して 95%以下程度、好ましくは 90%以下程度、より好ましくは 80%以下程度となるように HFC-245fa とグリコール系化合物および／またはアミド系化合物との比を設定するのが好ましい。即ち、(a) 少なくとも1種のグリコール系化合物および／または少なくとも1種のアミド系
- 15 化合物、(b)HFC-245fa および(c) 少なくとも1種のポリオールからなる混合物(プレミックス)の蒸気圧が、前記混合物と同じ重量組成比の(b)と(c)からなる混合物の蒸気圧に対して 95%以下程度、好ましくは 90%以下程度、より好ましくは 80%以下程度となるように HFC-245fa とグリコール系化合物および／またはアミド系化合物との比を設定するのが好ましい。
- 20 より具体的には、(a)少なくとも1種のエチレングリコール系化合物:A重量部、(b)HFC-245fa:B重量部および(c) 少なくとも1種のポリオール:C重量部からなる発泡剤の場合を例に挙げると、前記(a)～(c)からなる発泡剤の蒸気圧が、(b)HFC-245fa に対する(c) 少なくとも1種のポリオールの重量組成比が B:C である(b)と(c)の混合物の蒸気圧に対して、95%以下程度、好ましくは 90%以下程度、より好ましくは 80%以下程度となるように HFC-
- 25 245fa と少なくとも1種のエチレングリコール系化合物との比を設定するのが好ましい。なお、蒸気圧の比の測定には、少なくとも1種のポリオール100重量部に対して、HFC-245fa と少なくとも1種のエチレングリコール系化合物の合計量が、20～70 重量部程度である混合物を用いる。

エチレングリコール系化合物以外のグリコール系化合物および/またはアミド系化合物を用いる場合も、同様に HFC-245fa と少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物との混合割合は、用途、合成樹脂発泡体原料の組成などに応じて任意に選択できる。また、エチレングリコール系化合物の場合と同様の混合割合とすることができる。

または、プレミックスの沸点(プレミックスの蒸気圧が1気圧になる温度)は、通常 15℃以上程度であり、好ましくは 17~35℃程度、より好ましくは 18~30℃程度になるように、HFC-245fa と少なくとも1種のエチレングリコール系化合物との比を設定し少なくとも1種のポリオールと混合するのが好ましい。エチレングリコール系化合物以外のグリコール系化合物および/またはアミド系化合物を用いる場合も、エチレングリコール系化合物の場合と同様の比となるようにポリオールと混合するのが好ましい。

本発明の発泡剤における HFC-245fa の配合量は、HFC-245fa と少なくとも1種のエチレングリコール系化合物との総量に対して、通常 50 重量%以上程度、好ましくは 65~99 重量%程度、より好ましくは 75~98 重量%程度である。エチレングリコール系化合物以外のグリコール系化合物および/またはアミド系化合物を用いる場合も、同様である。

本発明の発泡剤は、他の発泡剤を含んでいてもよい。即ち、混合発泡剤は、単独で使用することは勿論、他の発泡剤と併用してもよい。併用し得る発泡剤としては、例えば HFC134a(1,1,1,2-テトラフルオロエタン)、HFC227ea(1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン)などの低沸点ハロゲン化炭化水素;空気、窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスなどを例示できる。このような発泡剤は沸点が0℃以下と低く、通常は発泡体の製造の際、発泡時に添加されて使用されることが多く、プレミックスの状態で保存されることは少ない。例えば、低沸点ハロゲン化炭化水素としては、沸点が1気圧(約 0.1MPa)において、-30~0℃程度である低沸点ハロゲン化炭化水素を例示することができる。他の発泡剤を使用する場合、全発泡剤中の少なくとも1種のエチレングリコール系化合物と HFC-245fa の総量の割合は、20重量%以上程度、特に40重量%以上程度が好ましい。エチレングリコール系化合物以外のグリコール系化合物および/またはアミド系化合物の場合も、同様の割合とすることができる。

本発明の発泡剤は、水を含んでいてもよい。即ち、混合発泡剤は、単独使用しても良く、水と併用してもよい。多くの場合、混合発泡剤は、水と併用される。これは、水を加えることにより発泡時に炭酸ガスが生成し、炭酸ガスが発泡に寄与するためである。しかし、多量に水を加えすぎると、発泡体の断熱性能等を低下させるおそれがある。水の添加量は、HFC-245fa と水の総量に対して、通常 60 モル%以下程度である。この範囲内とすることによって、より確実に高断熱性発泡体を製造することができる。

また本発明発泡剤は、必要に応じて、分解抑制剤を配合していてもよい。分解抑制剤としては、例えばニトロベンゼン、ニトロメタンなどのニトロ化合物； α -メチルスチレン、*p*-イソプロペニルトルエンなどの芳香族炭化水素；イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエンなどの脂肪族不飽和炭化水素；1, 2-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリンなどのエポキシ化合物；*p*-*t*-ブチルカテコール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールなどのフェノール化合物；クロロ酢酸イソプロピルエステルなどのクロロ酢酸エステル化合物などを好ましいものとして例示できる。

分解抑制剤の配合割合は、抑制剤の種類などに応じて適宜設定することができるが、本発明の発泡剤 100 重量部に対して、通常 0.05~5 重量部程度である。分解抑制剤は、予め発泡剤と混合しておいても良く、または発泡時に別々に添加しても良い。

本発明の発泡剤の使用量は、組成などに応じて適宜設定することができるが、少なくとも1種のポリオール 100 重量部に対して、HFC-245fa が、通常 1~60 重量部程度、好ましくは 10~50 重量部程度、より好ましくは 20~45 重量部程度含まれる。

本発明の製造方法では、発泡剤の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する。得られる合成樹脂発泡体としては、例えば、ポリウレタン発泡体、ポリイソシアヌレート発泡体などを例示できる。

ポリオール、ポリイソシアネート化合物などの発泡剤以外の原料は、特に制限されず、公知のものを使用することができる。これらのものとしては、以下のものを例示することができる。

ポリイソシアネート化合物としては、例えば「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック71~98頁、日刊工業新聞社」に記載されている脂肪族系、脂環族系、芳香族系等の有機イソシアネートなどをいずれも使用することができる。最も一般的に使用されているポリイ

ソシアネートとして、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート(2, 6-TDI)等を例示でき、中でも2, 4-TDI/2, 6-TDIの重量比が80/20程度の混合物、65/35程度の混合物などが特に一般的に使用されており、本発明においても好適に使用できる。また、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合物をホス

5 ゲン化することにより得られるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(粗製-MDI)も一般的に使用されており、本発明においても好適に使用できる。

ポリオールとしては、例えば、「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック99~117頁、日刊工業新聞社」等に記載されているポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等を使用することができる。

10 ポリエーテルポリオールは、例えば、活性水素原子を持つ開始剤とアルキレンオキサイドとの反応などによって得ることができる。例えば、開始剤としてエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、メチルグルコジット、トリレンジアミン、ソルビトール、しよ糖などを使用し、アルキレンオキサイドとして、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどを使用して、両者を反応させて得られる官能基数が

15 2~8程度で水酸基価が 300~800mgKOH/g 程度のポリエーテルポリオールを使用することができる。

ポリエステルポリオールとしては、例えば、アジピン酸とグリコールまたはトルオールとの脱水縮合によって得られる縮合系ポリエステルポリオール;カプロラクタムの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルおよびポリカーボネートジオールなどを例示でき、こ

20 のうち官能基数が2~4程度で水酸基価が 250~500mgKOH/g 程度のポリエステルポリオールを好適に使用することができる。

ポリオールとポリイソシアネート化合物との配合割合は、適宜決定することができるが、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基1当量に対するポリオール中の活性水素は、通常1~3当量程度である。

25 本発明の製造方法では、発泡剤および触媒の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを発泡させて合成樹脂発泡体を製造する。このような触媒としては、3級アミン、有機金属化合物等、それらの混合物などの公知の触媒を使用することができる。触媒の使用量は、ポリオール100重量部に対して、通常0.01~10重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度である。

触媒として使用できる3級アミンとして、例えば、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどのモノアミン類；テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサ-1, 6-ジアミンなどのジアミン類；トリエチレンジアミン、1, 2-ジメチルイミダゾールなどの環状アミン類；ジメチルアミノエタノールなどのアルコールアミン類等が挙げられる。また、有機金属化合物としては、例えば、スターナスオクテート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテートなどが挙げられる。

- 本発明の製造方法では、当該分野において公知の添加剤(例えば整泡剤など)を用いてもよい。整泡剤として、例えば、シリコーン系界面活性剤、含フッ素系界面活性剤等が例示でき、より具体的には、ポリシロキサン-ポリアルキレンブロッコポリマー、メチルポリシロキサンをベースにした界面活性剤などを使用することができる。含フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマーなどを例示することができる。整泡剤の添加量は、ポリオール100重量部に対して、通常0.1~10重量部程度である。勿論、本発明には、含フッ素系界面活性剤を使用しない態様が含まれる。
- 10 製造条件は、常法に従えば良い。例えば、原料を均一に混合できる装置であれば、如何なるものを用いても良く、具体的には、ミキサー、発泡機などを用いて、ポリオール、ポリイソシアネート化合物、発泡剤、触媒、その他の添加剤などの各原料をよく混合し、成形することによって、目的とする発泡体とすることができる。発泡剤及びその他の添加剤は、ポリオール成分に予め溶解してプレミックスとして用いると、均一な発泡体を得易くなるが、これに限定されるものではなく、ポリイソシアネート化合物に予め溶解してもよい。

本発明によると、HFC-245faの発泡剤としての性能は維持したまま、ポリオールに対する溶解性が改善された発泡剤を得ることができる。即ち、本発明によると、発泡剤としてHFC-245faを単独で用いた場合と同等の断熱性、機械的強度などを有する合成樹脂発泡体を得ることができる。

- 25 本発明の発泡剤は、オゾン層を破壊する危険性がない。

本発明によると、適度な沸点を有する発泡剤を得ることができる。

本発明の発泡剤とポリオールとの混合物を開放系に置いた時の発泡剤のロス、HFC-245faとポリオールからなる混合物の場合よりも低減することができる。

本発明の発泡剤とポリオールとの混合物(プレミックス)は、適度な蒸気圧を有するので、HFC-245fa とポリオールからなる混合物よりもハンドリングがしやすい。

本発明の発泡剤とポリオールとの混合物(プレミックス)は、運搬時、貯蔵時などの容器として従来のものを使用でき、特に耐圧性の高い容器を用いる必要はない。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例において用いたポリオールおよび発泡剤は、次のとおりである。

ポリオールA:水酸基価 300 mgKOH/g のポリエステルポリオール

10 ポリオールB:水酸基価 440 mgKOH/g のポリエーテルポリオール

混合発泡剤 A:エチレングリコールジアセテートと HFC-245fa との混合物

混合発泡剤 B:ジエチレングリコールモノエチルエーテルと HFC-245fa との混合物

混合発泡剤 C:ジエチレングリコールエチルエーテルアセテートと HFC-245fa との混合物

15 混合発泡剤 D:ジエチレングリコールジメチルエーテルと HFC-245fa との混合物

混合発泡剤 E:ジプロピレングリコールモノメチルエーテルと HFC-245fa との混合物

混合発泡剤 F:N,N-ジメチルアセトアミドと HFC-245fa との混合物

なお、混合発泡剤 A~E における HFC-245fa の割合は、いずれも 85 重量%である。

発泡剤 A~E に含まれるグリコール系化合物は、いずれも危険物第 4 類、3 石以上の

20 難燃性を有する。HFC-245fa は非危険物であるので、発泡剤 A~E は、難燃性であると判断される。

実施例 1 : ポリオールとの相溶性

容量50mlのスクリュウ栓付ガラス瓶に、各混合発泡剤10gと各ポリオール20gとを合計30gを入れ、振とう機で10分間振とうした後、室温で5時間静置し、分離の有無を肉眼
25 にて確認した。また、HFC-245fa 10g と各ポリオール20gとを用いた以外は、前記方法と同様にして、分離の有無を確認した。表1に結果を示す。なお、判定は次の基準で行った。

A;均一溶解し、分離なし。B;分離しないが均一になり難い。C;分離

表 1

ポリオール	本発明発泡剤						HFC-245fa
	発泡剤 A	発泡剤 B	発泡剤 C	発泡剤 D	発泡剤 E	発泡剤 F	
A	A	A	A	A	A	A	B
B	A	A	A	A	A	A	A

表1の結果から明らかなように、混合発泡剤 A～E は、実際に使用される混合割合においてポリオールと良好な相溶性を示し、安定したプレミックスを形成することが確認された。

実施例 2～5: プレミックスからの飛散性

混合発泡剤 A、B、C または D とポリオール B とをそれぞれ重量比 47:100(グリコール系化合物:HFC-245fa:ポリオールの重量比=7:40:100)で混合した。得られた混合物をシャーレーに入れ、40℃で 1 時間放置し飛散量を比較した。比較として、HFC-245fa とポリオール B を重量比で 40:100 にした場合について同様に飛散量を測定し、この時の飛散量を 1 として相対値を求めた。結果を以下の表2に示す。

表 2

	混合発泡剤	飛散量 (相対値)
実施例2	混合発泡剤 A	0.60
実施例3	混合発泡剤 B	0.55
実施例4	混合発泡剤 C	0.52
実施例5	混合発泡剤 D	0.58
実施例12	混合発泡剤 E	0.74
実施例13	混合発泡剤 F	0.60

混合発泡剤を用いることにより、大幅に飛散量を抑制できた。即ち、プレミックスを開放系においた時のロスを大幅に低減できた。

実施例 6～9 および比較例2: プレミックスの蒸気圧

混合発泡剤 A、B、C または D とポリオール B をそれぞれ重量比 47:100 で混合し金属容器に封入し空気を排除し蒸気圧を 20℃と 30℃で測定した。HFC-245fa とポリオール A を重量比で 40:100 にした場合のプレミックスの蒸気圧も同様に測定した。結果を以下の表3に示す。

表 3

	混合発泡剤	20℃	30℃
実施例 6	A	0.090MPa	0.133MPa
実施例 7	B	0.086MPa	0.127MPa
実施例 8	C	0.084MPa	0.124MPa
実施例 9	D	0.088MPa	0.130MPa
比較例 1	HFC-245fa のみ	0.105MPa	0.151MPa
実施例 14	E	0.094MPa	0.137 MPa

混合発泡剤を用いることにより、HFC-245fa を単独で用いた場合に比べて、大幅にプレミックスの蒸気圧を低下することができた。また、20℃における蒸気圧が、0.101MPa 以下であることから明らかなように、プレミックスの沸点を 20℃以上とすることができた。

実施例 10 および 11

ポリオール B100 重量部に対して、シリコーン系整泡剤1.5重量部、水1重量部、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサネ-1, 6-ジアミンおよび表3に記載の発泡剤を混合し、激しく攪拌した。触媒である N, N, N', N'-テトラメチルヘキサネ-1, 6-ジアミンは、ライズタイムを70秒とするための必要量加えた。この攪拌混合物と粗製ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(日本ポリウレタン工業製 MR-100)112重量部とを混合し、激しく攪拌して発泡させて、硬質ポリウレタン発泡体を得た。なお、発泡剤の使用量は、発泡体のコア密度が $25 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ となるよう調整した。

得られた発泡体について、発泡1日後、-20℃又は室温条件(20℃)で1週間エージングした後の物理的性質の測定結果を表4に示す。なお、発泡体の評価方法は、JIS A 9514に準じた。

表 4

発泡剤の種類		比較例3	実施例 10	実施例 11
発泡剤の量(重量部)		40	48	48
発泡 1日後	密度 kg/m ³	24.7	25.0	25.3
	熱伝導率 mW/mK	21.2	21.5	22.5
	圧縮強度 \perp kg/m ²	1.80	1.79	1.74
-20℃ 1週間	寸法変化率 %	-8.0	-8.4	-8.9
	熱伝導率変化率 %	+5.0	+6.6	+6.0
	強度変化率 %	-18.2	-20.0	-23.5
室温 1週間	寸法変化率 %	-1.5	-0.5	-1.3
	熱伝導率変化率 %	+9.1	+8.8	+9.7
	強度変化率 %	-3.5	-4	-4.2

なお、表中の発泡剤の量は、ポリオール 100 重量部に対する重量部で示す。

表4の結果から明らかなように、本発明の発泡剤を用いることによって、優れた特性を持つポリウレタン発泡体を得ることができ、それが確認された。即ち、本発明の発泡剤を用いると HFC-245fa を単独で用いた場合と同程度の熱伝導率および圧縮強度を有する発泡体を得ることができた。また、熱伝導率変化率および強度変化率についても、HFC-245fa を単独で用いた場合と同程度の値を示した。

実施例12および13

- 10 混合発泡剤として、混合発泡剤 E または F を使用する以外は、実施例2～5と同様の方法に従って、プレミックスからの飛散量を測定した。結果は、表2に示す。

混合発泡剤 E または F を用いることにより、大幅に飛散量を抑制できた。即ち、プレミックスを開放系においた時のロスを大幅に低減できた。

実施例14

- 15 混合発泡剤として、混合発泡剤 E を使用する以外は、実施例6～9と同様の方法に従って、プレミックスの蒸気圧を測定した。結果を表3に示す。

混合発泡剤 E を用いることにより、HFC-245fa を単独で用いた場合に比べて、大幅にプレミックスの蒸気圧を低下することができた。また、20℃における蒸気圧が、0.101MPa 以下であることから明らかなように、プレミックスの沸点を 20℃以上とすることができた。

請求の範囲

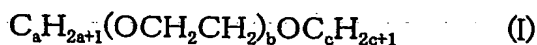
1. 発泡剤の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、発泡剤が、少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。

2. 発泡剤が、少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの総量に対して、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを50重量%以上含む発泡剤である請求項1に記載の方法。

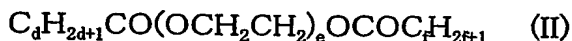
10 3. (a) 少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物、(b) 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン並びに(c) 少なくとも1種のポリオールを含むプレミックスを調製する工程を有し、得られたプレミックスの蒸気圧が、前記プレミックスから(a)を除いた以外は同じ組成のプレミックスの蒸気圧に対して95%以下である請求項1に記載の方法。

15 4. 発泡剤が、少なくとも1種のエチレングリコール系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む混合物であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

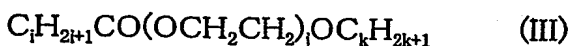
5. エチレングリコール系化合物が、以下の式(I)~(III)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項4に記載の方法:



20 [式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]。

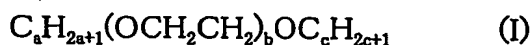
25 6. 少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む合成樹脂発泡体製造用発泡剤。

7. 少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの総量に対して、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを50重量%以上含む請求項6に記載の発泡剤。

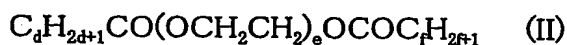
8. (a) 少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物、(b)1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン並びに(c) 少なくとも1種のポリオールを含むプレミックスとしたときの蒸気圧が、前記プレミックスから(a)を除いた以外は同じ組成のプレミックスの蒸気圧に対して95%以下である請求項6に記載の発泡剤。

- 5 9. エチレングリコール系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む請求項6に記載の発泡剤。

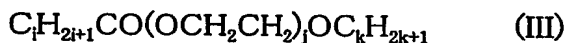
10. エチレングリコール系化合物が、以下の式(I)~(III)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項9に記載の発泡剤:



- 10 [式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]。

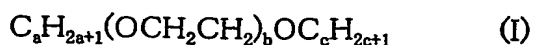
- 15 11. 発泡剤と少なくとも1種のポリオールとを含むプレミックスであって、発泡剤が、少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む発泡剤であるプレミックス。

12. 発泡剤が、少なくとも1種のグリコール系化合物および/または少なくとも1種のアミド系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとの総量に対して、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを50重量%以上含む発泡剤である請求項11に記載のプレミックス。

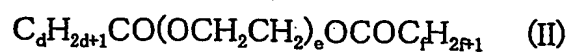
13. プレミックスの蒸気圧が、前記プレミックスから少なくとも1種のグリコール系化合物および少なくとも1種のアミド系化合物を除いた以外は同じ組成のプレミックスの蒸気圧に対して95%以下である請求項11に記載のプレミックス。

14. 発泡剤が、エチレングリコール系化合物と1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとを含む発泡剤である請求項11に記載のプレミックス。

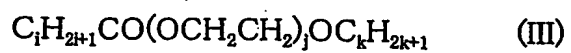
15. エチレングリコール系化合物が、以下の式(I)~(III)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項14に記載のプレミックス:



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4、e=1, 2, 3、f=0, 1, 2, 3, 4]および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4、j=1, 2, 3、k=0, 1, 2, 3, 4]。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G18/06, C08J9/14// (C08G18/06, C08G101:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C08J9/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-343326 A (BASF AG.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims; Par. Nos. [0048], [0049] & DE 19817507 A & EP 952169 A1	1-15
Y	JP 10-226718 A (Daikin Industries, Ltd.), 25 August, 1998 (25.08.98), Claims (Family: none)	1-15
Y	JP 3-258822 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 19 November, 1991 (19.11.91), Claims; page 3, upper left column, line 9 to upper right column, line 15 & KR 188473 B1	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2003 (27.08.03)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2003 (09.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09042

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-212949 A (Central Glass Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims; Par. Nos. [0011], [0019] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08G18/06, C08J9/14// (C08G18/06, C08G101:00)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08G18/00-18/87, C08J9/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-343326 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト), 1999. 12. 14, 特許請求の範囲, [0048], [0049] &DE 19817507 A &EP 952169 A1	1-15
Y	JP 10-226718 A (ダイキン工業株式会社), 1998. 08. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 3-258822 A (武田薬品工業株式会社), 1991. 11. 19,	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 08. 03

国際調査報告の発送日

09.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治



4J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	特許請求の範囲, 3頁左上欄9行-右上欄15行 &KR 188473 B1 JP 2003-212949 A (セントラル硝子株式会社) , 2003. 07. 30, 特許請求の範囲, [0011] , [0019] (ファミリーなし)	1-15